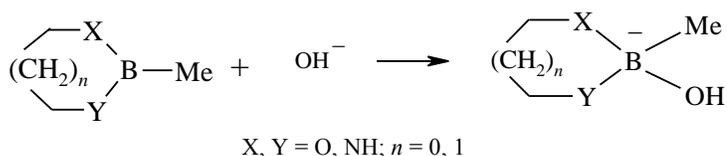


ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ МЕТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИЛ-АНИОНОМ

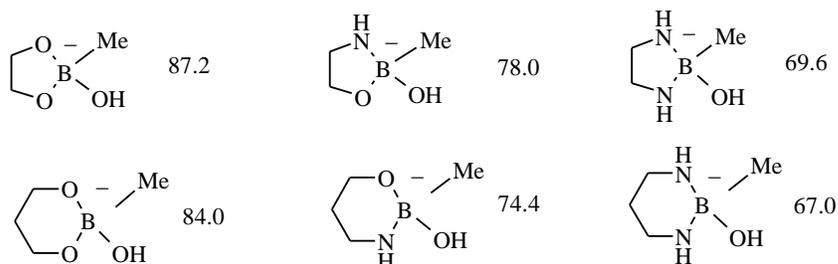
Ключевые слова: 2-метил-1,3-дигетеро-2-борадициклоалкан, квантовая химия, энтальпия образования.

Способность циклических эфиров борных кислот к формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары делает эти соединения удобными объектами в компьютерном моделировании механизмов взаимодействия борсодержащего субстрата с растворителями различной природы. В настоящей работе методом MP2//6-31G(d) в рамках программного обеспечения HyperChem [1] впервые исследована энтальпия образования комплексов 5- и 6-членных циклических эфиров метилборной кислоты с гидроксил-анионом.



По данным расчета все комплексы экзотермичны ($\Delta H < 0$).

– ΔH , ккал/моль



Полученные значения ΔH в 2–3 раза превышают данные эксперимента для молекулярных ассоциатов $\text{R}_3\text{B} \cdot \text{XR}^1_n$ (X=O, N, P, S [2]). В ходе формирования исследуемых аддуктов происходит конфигурационная перестройка гетероатомов бора и азота с планарной на тетраэдрическую. При этом в самом ассоциате возможны конформационные изменения, связанные с различной ориентацией атомов водорода у азота (псевдо-аксиальная либо псевдоэкваториальная). Однако обусловленные этим различия в энергии не превышают 0.5 ккал/моль и, таким образом, не являются принципиальными в оценке значений ΔH . Расчетная длина связи B–O от 1.453 до 1.507 Å максимальна для аддукта 1,3,2-диазаборинана и соответствует известным экспериментальным данным для соединений четырехвалентного атома бора [3].

Полученные результаты показывают, что последовательная замена гетероатомов кислорода на азот приводит к снижению значения ΔH . Этот же эффект наблюдается и при переходе от пятичленных аналогов к шести-членным. Таким образом, в рамках используемого расчетного приближения циклические эфиры диолов являются более сильными кислотами Льюиса по сравнению с эфирами аминспиртов и диаминов, а кислотность шестичленных производных слабее, чем пятичленных. Последнее обстоятельство подтверждено экспериментально путем количественной оценки энергии напряжения борорганических гетероциклов как по степени межмолекулярной ассоциации [4, 5], так и термодинамически [6].

Образование аддуктов $[\text{B}-(\text{R})\text{OH}]^-$ является первой стадией гидролиза циклических эфиров борных кислот [3], поэтому использованный подход открывает дополнительные возможности для оценки относительной стабильности и исследования химических превращений этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
2. И. П. Ромм, Ю. Г. Носков, А. А. Мальков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1869 (2007).
3. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160 с.
4. A. Finch, P. Gardner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 927 (1963).
5. A. Finch, P. Gardner, *J. Chem. Soc.*, 2985 (1964).
6. A. Finch, P. J. Gardner, P. M. McNamara, G. R. Wellum, *J. Chem. Soc., A*, 3339 (1970).

В. В. Кузнецов

*Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
Уфа 450062, Россия*

Поступило 24.12.2008

*Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450075, Россия
e-mail: kuzmaggy@mail.ru*

ХГС. – 2009. – № 7. – С. 1105